

저탄소강의 질화침탄과 산화처리시 분위기 변화에 따른 조직 및 부식특성에 관한 연구

신평우 · 이구현* · 남기석* · 박율민* · 조형준**

창원대학교 금속재료공학과

*한국기계연구원 표면연구부

**상도 TDS

A Study on the Corrosion Properties and Microstructure of the Nitrocarburized and Oxidized Low Carbon Steel according to the Treatment Atmospheres

P. W. Shin, K. H. Lee*, K. S. Nam*, Y. M. Park*, H. J. Jo**

Dept. of Materials Science and Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

*Dept. of Surface Engineering, KIMM, Changwon 641-010, Korea

**Sang-Do TDS, Kimhae-city, Kungnam-Do 621-810, Korea

Abstract Nitrocarburizing was carried out with various CH₄ gas composition with 4 torr gas pressure at 570°C for 3 hours and post oxidation was carried out with 100% O₂ gas atmosphere with 4 torr at different temperatures for various time. In the case of plasma nitrocarburizing, it is that the ratio of ϵ -Fe₂₋₃(N, C) and γ -Fe₄(C, N), which comprise the compound layer phase, depend on concentrations of N₂ gas and CH₄ such that when the concentration of N₂ and CH₄ increased, the ratio of γ -Fe₄(C, N) decreased, but the ratio of ϵ -Fe₂₋₃(N, C) increased. The thickness of compound layer consistently increased as gas concentration increased regardless of N₂ and CH₄ except when the concentration of CH₄ was 3.5 volume%, it decreased insignificantly. When oxidizing for 15min in the temperature range of 460~570°C, the study found small amount of Fe₃O₄ at the temperature of 460°C and also found that amounts of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ on the surface and amount of γ -Fe₄(C, N) in the compound layer increased as the increased over 460°C, but the thickness of the compound layer decreased. Corrosion resistance was influenced by oxidation times and temperature.

(Received February 2, 2004)

Key words: Plasma nitrocarburizing Compound layer, ϵ -Fe₂₋₃(N, C), γ -Fe₄(C, N), Oxidation time, Oxidation temperature, Corrosion resistance

1. 서 론

질화침탄처리는 Fe-N계의 공석온도 직하인 550~580°C의 페라이트상 영역에서 실시하는 화학열처리(thermochemical treatment)로서 질소와 탄소를 동시에 강 내부로 확산 침투시켜 최표면층에는 화합물층(compound layer)과 그 아래에는 확산층(diffusion zone)을 형성하여 비교적 저가의 탄소강과 저합금강에 내마모성, 내피로성 및 내식성 향상을 위해 적용되고 있는 표면경화처리방법이며 내마모성, 내피로성, 내식성 등의 표면특성을 더욱 더 향상시키

는데 적용되고 있다[1-3]. 이러한 복합표면경화기술에는 염욕, 가스 및 플라즈마 분위기를 이용한 방법이 있는데 염욕법은 KCN 등의 공해 물질의 배출로 환경을 오염시킴으로 인해 점차 사용되지 않고 있으며, 가스분위기를 이용한 처리방법이 주류를 이루고 있다. 플라즈마를 이용한 방법은 처리가스의 소모량이 대단히 적고 에너지를 절감할 수 있으며 염욕 및 가스를 비롯한 종래의 처리방법보다 우수한 특성을 얻을 수 있는 등의 여러 장점을 가지고 있다. 이외에도 많은 공정이 개발되어 실용화하여 사용되고 있으며 향후 그 용도 및 사용범위는 날로 증가하고 있어

이 기술의 효용성은 매우 크다고 할 수 있다[4-6]. 이 기술의 특징은 강을 혼합가스 분위기 중에서 처리하는 복합 열처리 기술로서 4층 구조로 구성되어 내식성을 향상시키는 방법으로 최표면의 제1층은 약 1 μm 깊이의 산화층으로서 Fe_3O_4 로 구성되어 내식성을 향상시킨다. 제 2 층은 다공층으로 화합물층에 기공이 생겨 이 기공에는 산화물이 충전되어 습동성과 내식성에 우수하다. 제 3 층은 기공이 없는 치밀한 화합물층으로 내마모성과 습동성을 향상시킨다. 제 4 층은 질소가 확산 침투하고 있는 확산층으로 강도를 향상시키는 특성이 있다[7-8]. 이러한 부식특성은 화합물층내의 ϵ 상분율, 화합물층에 형성되는 기공의 양 및 형태, 그리고 Fe_3O_4 산화물의 양 및 구조 등에 의존하며 이들은 철강소재의 합금성분, 질화침탄의 분위기 가스조성, 처리온도 및 시간, 그리고 산화처리의 처리온도 및 처리시간에 영향을 받는다 [1]. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 상호관계를 규명하고자 SM20C의 저탄소강을 사용하여 플라즈마 처리에 의한 방법으로서 산화처리 온도, 산화처리 시간 등의 처리조건 변화에 따른 질화침탄조직과 표면층에 형성된 산화층에 대해 조사하였으며, 분극시험을 통해 부식특성에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 연구에 사용된 재료는 시판용 일반탄소강인 SM20C로 지름 30 mm, 두께 8 mm로 기계가공하여 표면을 연마포(sand paper) #800까지 연마한 후 표면오염의 영향을 제거하기 위해 아세톤으로 탈지처리하였으며 시료의 화학조성은 Table. 1에 나타내었다.

2.2. 플라즈마 질화침탄 및 산질화처리

플라즈마 질화침탄처리는 펄스형 플라즈마 질화장치를 사용하였으며, 시편의 가열은 $\text{Ar} + \text{H}_2$ 혼합가스

분위기로 초기 10^{-2} torr에서 점차적으로 4 torr로 증가시켰으며 가열속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 N_2 가스 농도는 40%에서 85%, CH_4 가스농도는 2%에서 3.5%로 변화시켜 3시간 질화침탄처리를 하였다.

산화처리는 플라즈마 질화침탄처리 후 플라즈마 분위기 중에서 연속적으로 산소를 100% 주입하여 산화처리를 실시하였다. 산화처리온도는 570°C 에서 460°C 로 변화시켜 15분 동안 처리하였고 산화처리 시간은 500°C 에서 15분, 30분 및 60분 처리하였다.

2.3. 현미경 조직검사

플라즈마 질화침탄처리 및 산화처리 후 화합물층의 두께, 상조성 및 산화물층의 두께를 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 사용하였으며 처리시편의 단면을 연마 및 정마를 한 다음 2.5% Nital 용액에 1차 부식을 하고 화합물의 상을 명확하게 관찰하기 위하여 미량의 HCl을 첨가한 부식용액에 2차 부식시킨 후 화합물층의 미세조직, 기공층, 산화물층 및 조직 등을 관찰하였다.

2.4. X-선 회절시험

플라즈마 산질화처리에 의해 형성된 화합물층과 산화물층의 조성을 분석하기 위해 X-선 회절시험기를 사용하였다. 이때의 시험조건은 $\text{CuK}\alpha$ 와 monocrometer filter를 사용하여 회절각 $30\sim 80^\circ$, scanning rate $4^\circ/\text{min}$ 으로 하였다.

2.5. Potentiostat 시험

처리조건에 따른 내식성의 변화를 조사하고자 Potentiostat 시험을 하였으며 본 실험에 사용된 전해액으로는 3.5% NaCl 수용액을 사용하였으며 Potentiostat 시험 조건을 동일하게 하기 위해 실험 전 고순도 N_2 가스를 전해액속에 1시간 동안 주입하여 수용액 내의 용존산소를 제거하였다.

이때 Potentiostat 시험은 일반적으로 이용되고 있는 3극 Cell(flat type cell)내에서 행하였다. 전기화

Table 1. Chemical composition of SM20C(wt.%)

Element Material	C	Si	S	P	Mn	Fe
SM20C	0.23	0.24	0.016	0.012	0.4	Bal.

학적인 변수를 가해주거나 측정하기 위한 장치로서는 Potentiostat/Galvanostat(EG&G PARC Model No. 273A)를 사용하였으며 이때 전위를 측정하기 위하여 표준 전극(reference electrode)으로는 포화 카르멜 전극(SCE)을 사용하였으며 상대 전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소봉을 사용하였으며 시료전극(working electrode)의 노출면적은 1.0cm²으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 질화침탄 조건에 따른 미세조직 및 상변화

(1) N₂ 가스농도의 영향

570 °C에서 압력을 4 torr로 하여 CH₄ 가스농도를 1%로 일정하게 하고 N₂ 가스 농도를 40~85%로 변화시켜 3시간 동안 질화침탄된 SM20C강의 화합물층의 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 화합물층은 ε-Fe_{2.3}(N, C)상과 γ-Fe₄(N, C)상의 혼합 조직으로 구성되어 있으며, N₂ 가스 농도가 40%인 경우 대부분 γ상과 소량의 ε상으로 이루어져 있다. N₂ 가스 농도가 증가되는 경우 화합물층 내의

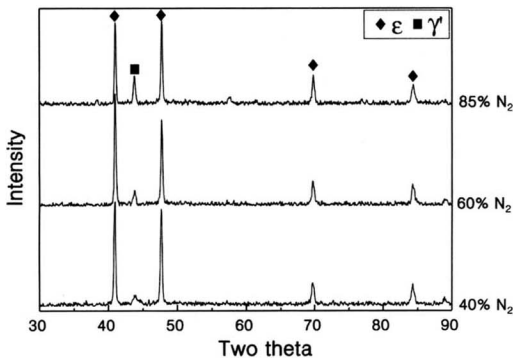


Fig. 1. XRD patterns of compound layer on SM20C treated with various N₂ gas composition.

γ상 분율은 감소하는 반면, ε상 분율은 증가하였다. 그 이유는 일반적으로 ε상이 γ상보다 많은 양의 질소를 함유할 수 있어 N₂ 가스농도가 높은 85%인 경우 높은 질소의 활동도로 인해 화합물층 내에서 ε상의 생성이 용이해지기 때문이다.

Fig. 2는 N₂ 가스 농도 변화에 따른 침질탄화층의 미세조직을 나타낸 것으로 최표면의 화합물층과 그 아래의 확산층으로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 보통 화합물층내의 ε상과 γ상의 분포는 소재의 합금성분에 의존하며, 순철의 경우 ε상은 화합물층의 최표면에 존재하고 서로 방위가 다른 원주형의 결정상으로 N의 확산 방향과 평행하게 성장한다. 그 반면에 γ상은 화합물층의 내부에 위치하며 다각형 형태로 존재한다. 탄소강과 합금강의 경우 ε상은 화합물층내에 규칙적으로 분포되어 있지만 γ상은 화합물층내에 불규칙적으로 분포된 혼합상으로 존재한다[9-10]. 그리고 화합물층의 두께는 분위기중의 N₂ 가스 농도가 커질수록 두꺼워졌다.

(2) CH₄ 가스농도의 영향

N₂ 가스 농도를 85%로 일정하게 유지하고 CH₄ 가스농도를 2~3.5% 범위내로 변화시켜 침질탄화한 다음 냉각한 시편의 X선 회절분석결과를 Fig. 3에 나타내었다.

CH₄ 가스농도가 2%인 경우 화합물층은 대부분의 γ상과 소량의 ε상으로 구성되어 있다. CH₄ 가스농도가 증가함에 따라 γ상분율은 줄어들고 ε상의 분율은 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고 CH₄ 가스농도가 3.5%인 경우 화합물층내에 시멘타이트상이 형성되어 γ상, ε상 및 시멘타이트상의 혼합상을 이루고 있다.

CH₄ 가스농도가 증가하는 경우 γ상의 C 농도가 증가하여 즉 γ상이 준안정화되어 ε상의 생성이 촉진된다. 그러나 CH₄ 가스량이 일정량을 초과하는 경우 과잉의 C 공급으로 인해 시멘타이트 상이 생성된

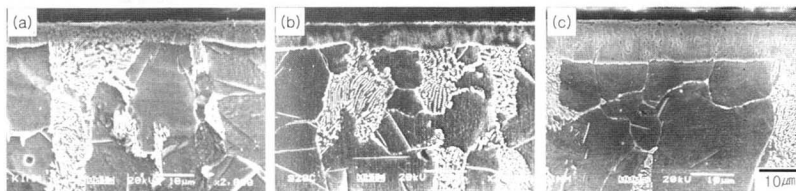


Fig. 2. Micrographs of compound layer on SM20C treated with various N₂ gas composition.

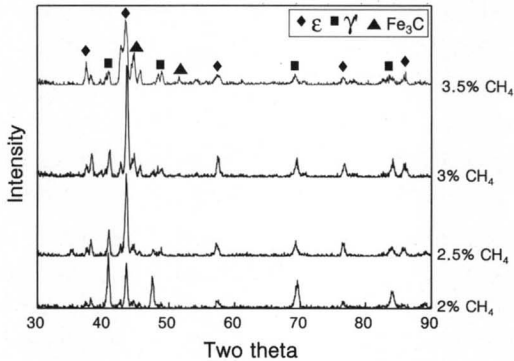


Fig. 3. XRD patterns of compound layer on SM20C treated with various CH₄ gas composition.

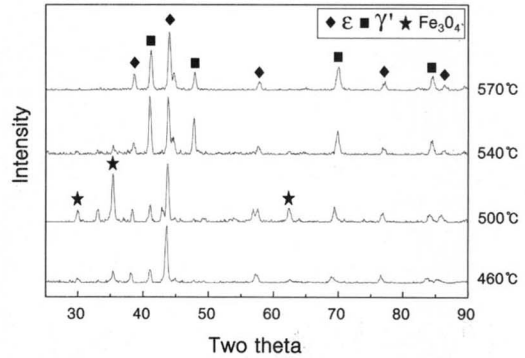


Fig. 5. XRD patterns of oxide layer on SM20C treated for 15min at various oxidation temperature.

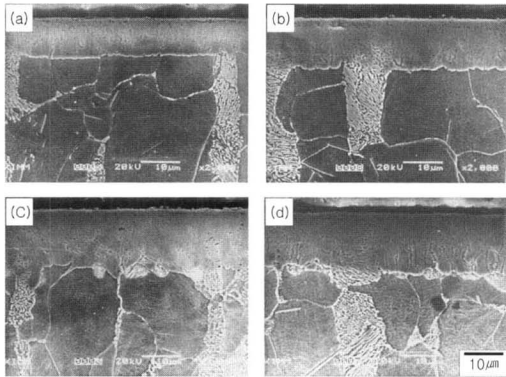


Fig. 4. Micrographs of compound layer on SM20C treated with various CH₄ gas composition.

것으로 생각된다.

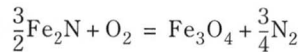
Fig. 4는 CH₄ 가스농도에 따른 침질탄화층의 미세 조직을 나타낸 것이다. 그 조직은 화합물층과 확산층으로 구성되어 있으며, CH₄ 가스농도가 커질수록 화합물층내의 ε상의 분율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 화합물층의 두께는 CH₄ 가스농도가 커짐에 따라 두꺼워지나 CH₄ 가스농도가 3.5%인 경우는 두께의 증가가 거의 이루어지지 않았다. 그 원인은 화합물층내에 생성된 시멘타이트상이 N과 C의 확산을 방해함에 따른 것으로 해석된다.

3.2. 산화처리 조건에 따른 미세조직 및 상변화

(1) 산화처리 온도의 영향

Fig. 5는 3%CH₄+12%H₂+85%N₂ 조성으로, 4 torr의 진공도에서 처리온도를 570 °C로 유지한 후

3시간 동안 질화침탄 한 후, 100% O₂ 가스로 460 ~570 °C 온도범위에서 15 min 동안 산화처리한 시편의 X선 회절분석결과를 나타낸 것이다. 산화온도가 460 °C인 경우에는 아주 극미량의 Fe₃O₄상이 생성되었고, 산화온도의 증가에 따라 동일 처리시간에서 Fe₃O₄ 산화물의 양이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 산화처리 온도가 증가될수록 높은 산소의 활동도로 인하여 산화층의 생성과 성장을 조장하기 때문이다. 그러나 산화처리 온도가 540 °C인 경우에는 Fe₃O₄상의 양이 줄어들고 570 °C에서는 Fe₃O₄상의 피크가 감지되지 않았으며, 침질탄화처리시 형성된 화합물층의 조성중 ε상의 피크는 감소하고 γ상의 피크가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 산화물 생성과정에서 산소가 표면에서 강 내부로 확산할 때 우선 화합물층을 통과하게 된다. 이때 산화물의 생성은 다음과 같은 식에 의해 생성된다.



이로부터 산화물의 생성은 질화물의 분해로 생성되며, 질화물의 분해로 인해 화합물층의 조성은 ε상에서 γ상으로 변하며 생성된 산화물층은 화합물층과의 내부응력 차이로 박리가 된 것으로 생각된다.

Fig. 6은 산화온도에 따른 단면조직의 변화를 나타낸 것으로 표면의 산화물층과 산화온도의 증가에 따라 화합물층내에 γ상이 증가되고 있고, 화합물층의 두께가 감소하고 있다. 이는 3%CH₄+12%H₂+85%N₂ 조성의 분위기에서 형성된 ε상 화합물층을 질화침탄 분위

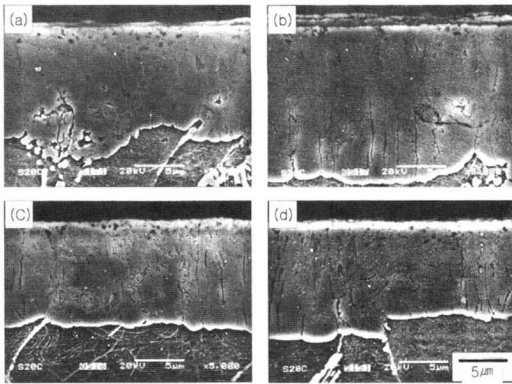


Fig. 6. Micrograph of oxide layer on SM20C treated for 15min at various oxidation temperature.

기를 제거한 후 곧바로 산화온도로 하강시켜 이온화된 산소에 의해 처리하므로 최표면의 산화층 즉, Fe_3O_4 와 내부의 $\epsilon-Fe_{2.3}NC_{1-x}(\gamma-Fe_4NC_{1-y})$ 상을 형성하기 때문에 온도의 증가에 따라서 γ 상이 증가한 것으로 생각되고, 내부로의 확산은 온도의 함수이기 때문에 γ 상의 증가뿐만 아니라, γ 상의 내부로의 확산이 이루어져 결국 화합물층의 감소에 영향을 미친 것으로 생각된다.

그리고 최표면층을 살펴보면 460 °C와 500 °C의 경우 표면에 산화물이 생성되어 있는 것을 관찰할 수 있는 반면 540 °C이상의 경우 표면에 산화물이 관찰되지 않았다. 이것으로 X-선 회절분석결과와 부합하는 것을 알 수 있다.

(2) 산화처리 시간의 영향

Fig. 7은 500 °C에서 산화처리시간에 따른 X-선 회절분석 결과를 보여주고 있다. 산화처리 시간의 경과에 따라서 산화물은 Fe_2O_3 상보다는 Fe_3O_4 상의 량이 증가되고 있고, 질화물/산화물 계면에서의 γ 상은 최표면 아래의 질소를 받아들임으로서 감소하고 있다. 그러나 더욱 오랜 시간 산화처리 하면 Fe_2O_3 상이

Fe_3O_4 상보다 많이 형성되고, 최표면 아래의 질화물내에서의 γ 상의 량 또한 증가한다.

이러한 결과는 질화침탄시 형성된 화합물층의 ϵ 상이 Fe_2O_3 상보다는 Fe_3O_4 상의 핵생성을 촉진시키고, 산화시간이 길어짐에 따라 주로 Fe_2O_3 상이 형성과 더불어 최표면 화합물층 내부에서의 γ 양이 증가하게 된다는 Jutte의 보고와 일치하고 있다[3].

Fig. 8은 500 °C에서 산화시간의 변화에 따른 미세조직을 나타낸 것으로 산화시간의 경과에 따라서 화합물층의 두께가 감소하고, 최표면 아래의 질화물내에 γ 량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 산화시간이 15분인 경우 표면층은 산화층과 화합물층으로 이루어져 있고, 화합물층의 두께와 상은 질화침탄시 얻어진 화합물층과 매우 유사하였다. 산화 시간을 30분으로 증가시켰을 때 화합물층의 두께는 현저하게 감소하였고, 화합물층내의 γ 상분율은 증가하였다. 산화시간이 60분인 경우 화합물층의 두께는 더욱 감소하였고, γ 상의 분율은 더욱 증가하였으며, 특히 화합물층의 최표면 아래의 질화물내에 γ 상의 분율은 증가하였다.

위의 화합물층의 두께 감소 및 분포 거동은 화합물층내의 질소가 플라즈마 분위기로 확산하는 과정과

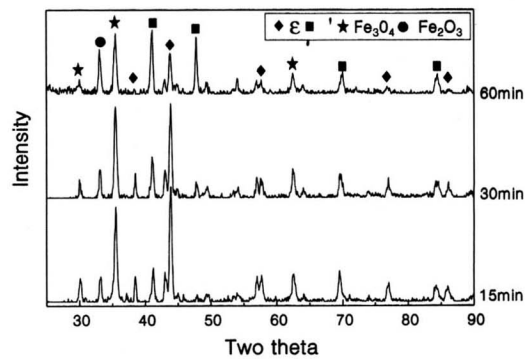


Fig. 7. XRD patterns of oxide layer on SM20C treated at 500°C for various oxidation time.

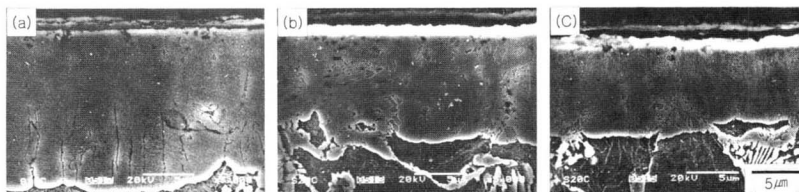


Fig. 8. Micrographs of oxide layers on SM20C treated at 500°C for various oxidation time.

확산층으로 확산하는 과정에 의해 화합물내의 질소가 외부로의 방출과 내부로의 확산에 의해 분해되는 현상으로 해석할 수 있다. 특히 플라즈마 질화침탄의 경우 스퍼터링 현상에 의해 가속화시킬 수 있으며, 산화 시간이 15분 인 경우에는 산화물상이 화합물층 표면의 ε상의 결정립계에서 우선적으로 생성되고, 산화 시간이 30분일 경우 새로운 산화물상이 ε상의 결정립계 위와 ε상 결정립속에 생성함으로써 조밀한 산화물층을 이루고 있다.

3.3 질화침탄에 따른 부식특성

(1) 산화처리온도에 의한 영향

Fig. 9는 3%CH₄+12%H₂+85%N₂의 플라즈마 분위기에서 질화침탄 처리후 100% O₂ 분위기에서 산화온도의 변화에 따라 15min 동안 플라즈마 산화된 시편의 분극시험 결과를 나타내었다. 이들에 대한 분극 거동을 살펴보면 표면의 화합물층이 용해되는 영역을 지나 그 이상에서는 기지내부가 부식됨을 볼 수 있는데, 플라즈마 산화온도에 따른 부식거동을 살펴보면 540°C와 570°C에서의 산화의 경우 높은 전류 밀도값을 가지는데 반해 500°C의 산화에 있어서는 보다 낮고 안정적인 전류 밀도값을 나타내는 것으로 보아 500°C의 산화가 이상적인 Fe₃O₄산화물이 형성되고 그 아래의 내식특성이 우수한 화합물층으로 인하여 부식특성이 우수한 것으로 생각된다. 이와 같은 실험결과로부터 플라즈마 질화침탄 처리후 플라즈마 산화의 온도는 500°C에서 최적의 분극특

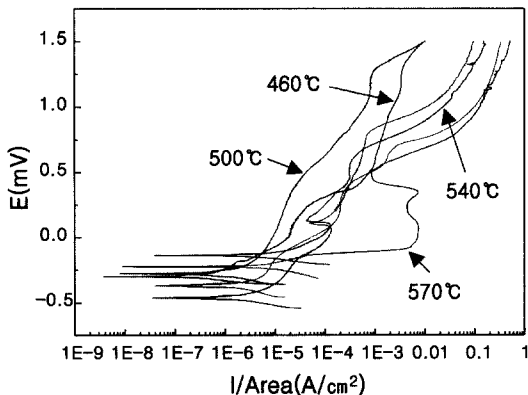


Fig. 9. Comparison of the potentiodynamic polarization diagram for various oxidation temperature.

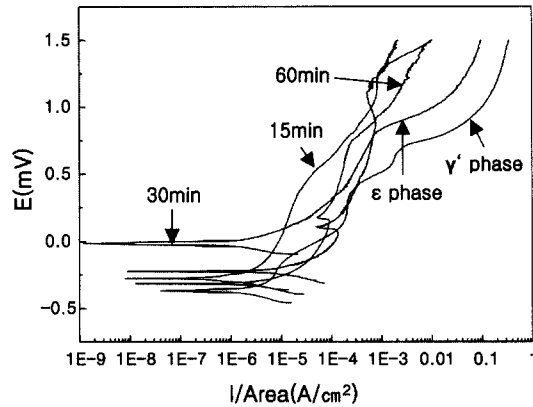


Fig. 10. Comparison of the potentiodynamic polarization diagram for various oxidation time.

성이 나타난다는 것을 알 수 있었다.

(2) 산화처리시간에 의한 영향

Fig. 10은 3CH₄+12H₂+85%N₂의 분위기가스 조성에서 침질탄화하여 얻은 ε화합물층과 1CH₄+40N₂+59H₂의 분위기 가스 조성에서 침질탄화시켜 얻은 γ화합물층 그리고 100% O₂ 분위기에서 처리시간을 달리 하여 산화시킨 시편의 분극시험 결과를 나타내었다.

그들의 분극 거동을 살펴보면 표면의 화합물층이 용해되는 영역을 지나 그 이상에서는 기지내부가 부식됨을 볼 수 있지만 침질탄화 후 산화시킨 경우, 침질탄화된 것과는 달리 급격한 부식거동을 보이지 않음을 볼 수 있다. 그리고 침질탄화한 경우 부동태 전류밀도를 살펴보면 ε이 γ보다 우수한 내식성을 갖는 것을 알 수 있다. 산화처리 시간에 따라서는 15분 동안 산화시킨 시편과 30분 동안 산화시킨 시편은 비슷한 부동태 전류밀도 값을 나타내었으며, 60분 동안 산화시킨 경우 매우 높은 전류 밀도값을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이것은 처리시간이 길어짐에 따라 ε-Fe₂3(N, C)상의 외부로의 방출과 내부의 γ-Fe₄(N, C)상으로의 변태에 의해서 내식특성이 상대적으로 떨어지는 결과를 초래한 것으로 해석된다.

4. 결 론

SM20C에 대해 질소 및 메탄가스의 농도를 변화시켜 플라즈마 침질탄화처리를 하고 연속적으로 산화

처리를 실시하였을 경우 화합물 및 산화물의 상, 조직, 및 부식시험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침질탄화를 통한 화합물층은 ϵ 상과 ϵ 상내에 불규칙적으로 혼재된 상태로 존재하는 γ 상으로 구성되어 있으며, 확산층내에서 침상의 Fe_4N 질화물이 존재한다.

2. 분위기중의 N_2 가스농도가 증가할수록 ϵ 상의 생성이 용이하였다. 그리고 CH_4 가스농도가 증가할수록 γ 상의 양이 적어지고, ϵ 상의 양이 많아졌으며, CH_4 가스농도가 3% 일 때 최적의 ϵ 상이 생성되었다. 그러나 CH_4 가스농도가 3.5%를 초과하는 경우 Fe_3C 가 생성되기 시작하였다.

3. $500^\circ C$ 이하의 산화온도에서는 Fe_3O_4 산화물이 생성되었으며, $540^\circ C$ 이상인 경우 산화물층이 박리되는 현상이 발생하였다. 그리고 산화시간이 길어짐에 따라 산화층의 두께가 두꺼워지고, 30분을 초과하는 경우 박리가 일어나기 시작하였으며, 60분인 경우 시편 전체면에서 박리가 일어났다.

5. 분극 시험 결과 박리가 일어나지 않는 조건인 $500^\circ C$ 에서 15분간 처리하여 얻은 산화층이 우수한 부식저항을 나타내었다.

후 기

“본 논문은 2002년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음”

참고문헌

1. T. Bell : Survey of heat treatment of engineering components, The Metal Society, London, (1976)
2. T. Bell and S. Y. Lee : Heat Treatment '73, The Metal Society, London, (1973) 99.
3. T. Lampe, S. Eisenberg and G. Laudien : Surface Engineering, 9 (1993) 69.
4. A. Bramely, F.W. Haywood, A.T. Cooper, and J.T. Watts, faraday Soc. 31 (1935). 707.
5. 瀧島延雄: 鐵と鋼. 4. (1984) 20.
6. 枝村瑞郎, 牧村實, 今井孝一, 日本金屬學會, 第42卷 (1978), 936.
7. J. Poliseo : Cutting Tool Eng., 10 (1987) 24.
8. S. Hoopé : Surface and Coatings Technology, 98 (1998) 1199.
9. 高山 透, 日野谷 重晴, 和泉 康治: 軟窒化處理鋼の微視的組織と深さ方向結晶構造解析 : 鐵と鋼 32(7) (1996) 61.
10. T. Bell, Y. Sun, A. Suhai : Enviromental and technical aspects of plasma nitrocarburising. Vacuum 59. (2000). 14.